

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

Invenzione Industriale

N.

MI2003 A 000606

*Si dichiara che l'unica copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

22 GEN. 2004

Roma, li

IL DIRIGENTE

Paola Giuliano
.....
D.ssa Paola Giuliano

DATA DI DEPOSITO 1 27/1 03/ 2003 AF 2757/031

DATA DI RILASCIO 1 / 1 / 1

"PROCEDIMENTO PER PREPARARE IDROFLUOROETERI"

L. RIASSUNTO

$$A-(R_f)_{n0}-CF(R_{f1})-O-R_h \quad (I)$$

A = F, $(R_{h2}O)-CF(R_{f4})-$, $-C(O)F$, in cui R_{h2} uguale o diverso da R_h , ha i significati di R_h e R_{f4} , uguale o diverso da R_{f1} , ha i significati di R_{f1} ;

$$B-R_f-C(O)R_{f1} \quad (IV)$$

viene fatto reagire con almeno un equivalente di un fluoroformiato di formula (III):

$$\text{R-OC(O)F} \quad (\text{III})$$

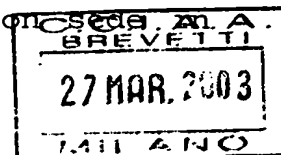
in cui $R = R_{h1}$ o R_{h2} come sopra definiti;

in presenza di un composto dello ione fluoruro (catalizzatore), e di un composto organico aprotico dipolare liquido e inerte nelle condizioni di reazione.



Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

SOLVAY SOLEXIS S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in
Milano, Via Turati, 12.



* * * * *

La presente invenzione riguarda un procedimento catalitico per la preparazione di idrofluoroeteri (HFE) con elevate rese e selettività.

MI 2002 A 00606

Più in particolare la presente invenzione riguarda idrofluoroeteri aventi un terminale del tipo $-O-R_h$ in cui R_h è un gruppo idrocarburico saturo o insaturo.

Nell'arte sono noti procedimenti per ottenere idrofluoroeteri.

Il brevetto US 3.962.460 descrive idrofluoroeteri e la loro sintesi. Ad esempio i composti $CF_3-CF(CF_3)-OCH_2Cl$, $CF_3-CF(CF_3)-OCH_3$ descritti nel brevetto vengono preparati per reazione con dimetilsolfato e potassio fluoruro e un reagente carbonilico in largo eccesso. Il procedimento ha lo svantaggio che il metallo fluoruro viene impiegato come reagente, e nella miscela finale rimangono quantità rilevanti di reattivi e sali inorganici che si formano durante la reazione e che devono essere smaltiti, come ad esempio solfato di potassio. Inoltre le rese di detto processo non sono elevate.

La domanda di brevetto WO 97/38962 descrive un processo per la preparazione di HFE in solventi aprotici dipolari mediante i seguenti reagenti: a) un composto (per)fluorocarboni-

lico; b) fluoruri, generalmente metallofluoruri anidri; in particolare KF; c) ammine terziarie o aromatiche in quantità tale da neutralizzare i contaminanti acidi presenti nella miscela di reazione, principalmente HF; d) opzionalmente un catalizzatore di trasferimento di fase. La miscela così preparata viene poi aggiunta ad un agente alchilante, ad esempio solfato di metile, ottenendo gli idrofluoroeteri. Questo procedimento ha lo svantaggio che rispetto agli acilfluoruri da alchilare si utilizzano quantità di metallo fluoruri pari ad almeno lo stechiometrico, e che le rese sono elevate solo se si utilizzano ammine terziarie o aromatiche in presenza di un eccesso di agente alchilante. Inoltre, come detto per il brevetto precedente, la miscela a fine reazione contiene quantità rilevanti di reattivi e sali inorganici che devono essere smaltiti.

La domanda di brevetto WO 99/37598 descrive un processo per la preparazione di idrofluoroeteri mediante reazione fra un fluoroalcossido ed un alchil fluoroviniletere in un solvente aprotico dipolare. Lo svantaggio di questo processo é che si devono preparare i due reagenti. Il fluoroalcossido viene ottenuto in ambiente anidro mediante reazione di un acilfluoruro con un eccesso di metallo fluoruri anidri, ad esempio KF. Il composto alchil fluoroviniletere viene ottenuto in due passaggi, per reazione di un alcol con una fluoroolefina e successiva deidrofluorurazione del composto ottenuto. Il processo

di formazione del fluoroalcossido ha lo svantaggio di comprendere l'utilizzo di una quantità elevata di un metallofluoruro anidro per mole di acilfluoruro alchilato. Il processo di formazione dell'alchil fluoroviniletere ha inoltre lo svantaggio di impiegare fluoroolefine, che sono composti non sempre disponibili e che possono essere tossici.

La domanda di brevetto WO 99/47480 descrive un processo per la preparazione di idrofluoroeteri, in cui un composto perfluoro carbonilico viene fatto reagire con un agente alchilante R^I-F in presenza di un catalizzatore acido di Lewis, ad esempio SbF_5 . Lo svantaggio di questo processo è che i catalizzatori possono essere facilmente disattivati da impurezze dei prodotti di partenza e da sottoprodotti di reazione, ad esempio etilene nel caso in cui R^I-F è CH_3CH_2-F , oppure anche da tracce di H_2O o composti basici inquinanti. Inoltre l'agente alchilante mono-fluoro alchilico deve essere appositamente preparato. La reazione di alchilazione fra il prodotto fluorurato carbonilico e l'agente alchilante R^I-F in presenza del catalizzatore acido è descritta come una reazione di equilibrio esotermica. Le rese sono buone solo impiegando un forte eccesso di agente alchilante R^I-F rispetto al composto carbonilico. Inoltre la fase di separazione del grezzo di reazione dal catalizzatore può essere difficoltosa in quanto, come detto, la reazione è di equilibrio e quindi il catalizzatore promuove anche la reazione inversa di retrocondensazione. Secondo

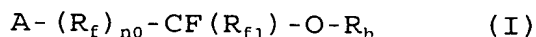
gli esempi della domanda di brevetto le rese in idrofluoroeteri, partendo da un composto perfluoro carbonilico e un agente alchilante, sono elevate solo quando si utilizza come agente alchilante CH_3F .

Era sentita l'esigenza di disporre di un processo per la preparazione di composti idrofluoroeteri avente un terminale $-\text{O}-\text{R}_h$ in cui R_h é un gruppo idrocarburico saturo o insaturo, detto processo avente le seguenti proprietà:

- elevate rese di condensazione, anche nel caso in cui R_h contiene due o più atomi di carbonio;
- possibilità di riciclo del catalizzatore utilizzato;
- separazione dei prodotti idrofluoroeteri di condensazione mediante tecniche semplici;
- basso impatto ambientale dei sottoprodotti di reazione che devono essere smaltiti.

La Richiedente ha sorprendentemente ed inaspettatamente trovato un procedimento di sintesi di composti idrofluoroeteri che risolve il problema tecnico sopra indicato.

Costituisce un oggetto della presente invenzione un processo per l'ottenimento di idrofluoroeteri di formula (I):



in cui:

n_0 é zero oppure 1;

R_f é un radicale bivalente:

(per)fluoroalchilene lineare o ramificato



C_1-C_{20} , preferibilmente C_2-C_{12} , opzionalmente contenente uno o più atomi di ossigeno; oppure

$-CFW'O-(R_{f2})-CFW-$, in cui W e W', uguali o diversi, sono F, CF_3 ; R_{f2} è un (per)fluoropolioossialchilene contenente una o più delle seguenti unità, statisticamente distribuite lungo la catena, (C_3F_6O) ; $(CFWO)$ in cui W è come sopra definito; (C_2F_4O) , $(CF_2(CF_2)_zCF_2)$ dove z è un intero uguale a 1 o 2; $(CH_2CF_2CF_2)$;

R_{f1} in formula (I) è F oppure un radicale C_1-C_{10} (per)fluoroalchile o (per)fluoroossialchile lineare o ramificato;

R_h è un alchile C_1-C_{20} lineare, ramificato quando possibile, saturo o insaturo quando possibile, preferibilmente C_1-C_{10} ; oppure R_h è alchilarile C_7-C_{20} , opzionalmente contiene eteroatomi scelti tra F, O, N, S, P, Cl; e/o gruppi funzionali scelti preferibilmente tra $-SO_2F$, $-CH=CH_2$, $-CH_2CH=CH_2$ e NO_2 ;

$A = F$, $(R_{h2}O)-CF(R_{f4})-$, $-C(O)F$, in cui

- R_{h2} , uguale o diverso da R_h , ha i significati di R_h ;
- R_{f4} , uguale o diverso da R_{f1} , ha i significati di R_{f1} ;

in cui un composto carbonilico mono- o bifunzionale di formula (IV):



in cui B é F oppure $-C(O)R_{f4}$, essendo R_f , R_{f1} e R_{f4} come sopra definiti,

viene fatto reagire con almeno un equivalente di un fluoroformiato di formula (III):



in cui $R = R_h$ o R_{h2} come sopra definiti;

in presenza di un composto dello ione fluoruro che funge da catalizzatore e di un composto liquido organico aprotico dipolare, inerte nelle condizioni di reazione.

L'unità (C_3F_6O) di R_{f2} in R_f può essere $(CF_2CF(CF_3)O)$ oppure $(CF(CF_3)CF_2O)$.

La reazione tra il composto carbonilico (IV) e il fluoroformiato di formula (III) avviene con sviluppo di una mole di CO_2 per ogni equivalente di $-C(O)R_{f1}$ reagito o di $-C(O)R_{f4}$ reagito.

Quando il composto di formula (IV) é bifunzionale, cioè $B = -C(O)R_{f4}$, é possibile far reagire il composto carbonilico con due composti fluoroformiati di formula (III) aventi R diverso.

Preferibilmente in formula (I) R_{f1} e R_{f4} in A, indipendentemente l'uno dall'altro, sono F, CF_3 .

Preferibilmente quando R_f é un (per)fluoroalchilene é scelto tra i seguenti gruppi: $-CF_2-$, $-CF_2CF_2-$, $-CF_2CF_2CF_2-$, $-CF_2(CF_3)CF-$; quando R_f contiene un atomo di ossigeno preferi-

bilmente ha il significato di $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OCF}_3)-$.

R_{f2} è una catena perfluoropolioossialchilenica avente peso molecolare medio numerico da 66 a 12.000, preferibilmente da 100 a 5.000, più preferibilmente da 300 a 2.000.

Preferibilmente la catena perfluoroossialchilenica di R_{f2} è scelta tra le seguenti strutture:

- a) $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_p(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_q-$;
- b) $-(\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_p(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_q-$;
- c) $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n$;

in cui:

m è compreso fra 0 e 100 estremi inclusi;

n è compreso fra 0 e 50 estremi inclusi;

p è compreso fra 0 e 100 estremi inclusi;

q è compreso fra 0 e 60 estremi inclusi;

essendo $m+n+p+q>0$ e il peso molecolare medio numerico di R_{f2} compreso nei limiti sopra indicati.

La catena perfluoroossialchilenica di formula c) è preferita, dove il rapporto m/n varia da 0,1 a 10, essendo n diverso da zero e il peso molecolare medio numerico compreso nei limiti sopra indicati.

Preferibilmente R_h e R_{h2} hanno i seguenti significati:

$-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

Il composto dello ione fluoruro è un qualsiasi composto che in presenza di solventi aprotici dipolari, a temperature da 20°C fino a 200°C, sia in grado di generare ioni fluoruro.

Esempi di solventi aprotici dipolari sono acetonitrile, dimetilformammide, glime, poliossidi di etilene dimetileteri (PEO-dimetileteri); preferibilmente si utilizza tetraglima e PEO-dimetileteri aventi peso molecolare medio numerico compreso fra 134 e 2.000.

Il composto dello ione fluoruro é preferibilmente scelto nel gruppo comprendente metallo fluoruri, in particolare metallo fluoruri alcalini o alcalino terrosi; AgF; alchilammoniofluoruri, alchilfosfoniofluoruri, in cui l'atomo di azoto o rispettivamente di fosforo possono essere sostituiti con uno o più gruppi C₁-C₈ alchilici, uguali o diversi tra di loro.

CsF e KF sono i catalizzatori preferiti.

Il catalizzatore può essere opzionalmente supportato, ad esempio su un materiale poroso, come ad esempio Al₂O₃ oppure MgO.

Le quantità di catalizzatore, espresse come percentuale in moli, sono comprese da 0,1% a 50% rispetto al composto carbonilico mono- o bifunzionale di formula (IV).

Come detto, la reazione tra il composto carbonilico (IV) ed il fluoroformiato (III) avviene in presenza di un composto organico aprotico dipolare, liquido e inerte nelle condizioni di reazione. Detto composto organico é scelto ad esempio nel gruppo comprendente acetonitrile, dimetilformammide, glime, poliossidi di etilene dimetileteri (PEO-dimetileteri); preferibilmente si utilizza tetraglima e PEO-dimetileteri aventi



peso molecolare medio numerico compreso fra 134 e 2.000.

Il rapporto in peso fra il composto organico aprotico dipolare ed il composto dello ione fluoruro può variare da 1:100 a 100:1.

Opzionalmente nel procedimento secondo la presente invenzione possono essere utilizzate ammine terziarie e/o catalizzatori di trasferimento di fase. E' stato trovato che questi composti possono facilitare la reazione di condensazione fra (III) e (IV).

La temperatura di reazione nel procedimento secondo la presente invenzione è da 60°C a 200°C preferibilmente da 80°C a 150°C.

La pressione cui si opera può essere quella atmosferica o superiore, anche fino a 30 atm.

La formazione dei prodotti di reazione può ad esempio essere seguita monitorando nel tempo l'aumento della pressione (formazione di CO₂), fino a quando il valore della pressione rimane costante.

Il tempo di reazione è da 1 h a 100 h, preferibilmente da 6 h a 72 h.

Quando il composto carbonilico (IV) è bifunzionale, la reazione può anche avvenire in due stadi. Nel primo stadio si aggiunge una mole di fluoroformiato (III) ($R = R_h$) per il primo equivalente di composto carbonilico (IV). Al termine della reazione si aggiunge una mole di un diverso fluoroformiato

($R = R_{h2}$), per far reagire il secondo equivalente del composto carbonilico (IV). In alternativa i due fluoroformiati possono essere aggiunti contemporaneamente nella reazione.

Le rese vengono calcolate come rapporto percentuale tra le moli di HFE ottenute e le moli di composto carbonilico (IV) iniziali.

Il procedimento secondo la presente invenzione consente di ottenere rese elevate in HFE, in genere superiori al 70%.

Inoltre la selettività, definita come rapporto percentuale tra le moli di HFE e le moli di composto carbonilico (IV) reagito, è generalmente superiore al 90%.

Al termine della reazione i prodotti di condensazione possono essere separati dal grezzo di reazione mediante distillazione o per semplice decantazione. L'esperto del ramo, in funzione dei punti di ebollizione dei prodotti finali e del composto aprotico dipolare da utilizzare, può scegliere la metodologia più conveniente.

In questo modo è possibile recuperare e riutilizzare, anche più volte, la sospensione/soluzione del composto dello ione fluoruro nel composto organico aprotico dipolare. Secondo il procedimento di recupero sopra indicato si può operare in modo da mantenere la sospensione/soluzione del catalizzatore nel reattore di condensazione: in questo caso nel reattore si caricano i reagenti e vengono alla fine scaricati solo i prodotti di condensazione con gli eventuali composti non reagiti.

Il processo secondo la presente invenzione può essere realizzato in discontinuo oppure in continuo.

I composti carbonilici di formula (IV) possono essere preparati secondo gli insegnamenti dei seguenti brevetti: US 3.113.967, US 3.114.778, US 3.250.808, US 3.351.644, US 6.013.795, US 3.847.978, US 6.127.498, US 5.488.142, le domande di brevetto in Italia n. MI 2003A 000018, MI 2003A 000019 e MI 2002A 001365.

I composti fluoroformiati di formula (III) sono noti nell'arte e possono essere preparati secondo gli insegnamenti del brevetto GB 1.216.639.

I composti preparati secondo la presente invenzione vengono utilizzati come refrigeranti, espandenti, solventi, lubrificanti, heat transfer e hanno un ridotto impatto ambientale.

I seguenti esempi illustrano a scopo non limitativo la presente invenzione.

ESEMPIO 1

Sintesi $(\text{CF}_3\text{O})(\text{CF}_3)\text{CFCF}_2\text{OCH}_3$

In un'autoclave da 25 ml munita di trasduttore di pressione ed ancoretta magnetica, vengono caricati tramite dry-box 0,36 g di CsF in polvere (2,4 mmoli) e 2,02 g di tetraglima $(\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3)$. Dopo aver eliminato gli incondensabili tramite rampa da vuoto, vengono condensate nell'autoclave 23 mmoli di acil-fluoruro $(\text{CF}_3\text{O})(\text{CF}_3)\text{CFCOF}$ e quindi 23 mmoli di me-

tilfluoroformiato ($\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$). L'autoclave viene posta in un bagno ad olio mantenuto alla temperatura di 100°C . Dopo 36 ore si spegne il riscaldamento e si trasferisce il contenuto dell'autoclave in rampa da vuoto. Mediante una distillazione trap-to-trap con trappole mantenute alle temperature rispettivamente di -110°C e -196°C , si isolano nella trappola a -110°C 5,25 g di distillato che, analizzato tramite GC, risulta contenere l'84% in peso del prodotto $(\text{CF}_3\text{O})(\text{CF}_3)\text{CFCF}_2\text{OCH}_3$. La resa di alchilazione come rapporto tra le moli di HFE ottenuto e le moli di composto carbonilico utilizzato è del 72%. La resa di alchilazione rispetto all'acil fluoruro convertito (selettività) è del 95%.

ESEMPIO 2

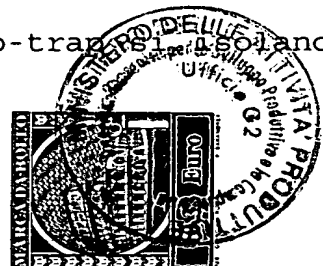
Sintesi $(\text{CF}_3\text{O})(\text{CF}_3)\text{CFCF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$

Si procede come nell'esempio 1 ma caricando 15 mmoli dello stesso acil-fluoruro e 15 mmoli di etilfluoroformiato ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{F}$). Dopo distillazione trap-to-trap si isolano 3,21 g di distillato che contengono l'87% in peso del prodotto desiderato con una resa di alchilazione rispetto all'acilfluoruro iniziale del 76%. La selettività è del 96%.

ESEMPIO 3

Sintesi $(\text{CF}_3\text{O})(\text{CF}_3)\text{CFCF}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

Si procede come nell'esempio 1, ma caricando 15 mmoli del medesimo acil-fluoruro e 15 mmoli di allilfluoroformiato ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OC}(\text{O})\text{F}$). Dopo distillazione trap-to-trap si isolano



3,76 g di distillato che contengono il 95% in peso del prodotto desiderato con una resa di alchilazione rispetto all'acilfluoruro iniziale dell'81%. La selettività è del 97%.

ESEMPIO 4

Sintesi $(\text{CF}_3\text{O})(\text{CF}_3)\text{CFCF}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$

Si procede come nell'esempio 1 ma caricando 15 mmoli del medesimo acil-fluoruro e 15 mmoli di isopropilfluoroformiato $((\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{O})\text{F})$ e il tempo di reazione viene portato a 48 ore. Dopo distillazione trap-to-trap si isolano 4,35 g di distillato che contengono il 59% in peso del prodotto desiderato con una resa di alchilazione rispetto all'acilfluoruro iniziale del 57%. La selettività è dell'82%.

ESEMPIO 5

Sintesi $\text{CH}_3\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{OCH}_3$

In un'autoclave da 25 ml munita di trasduttore di pressione ed ancoretta magnetica, vengono caricati tramite dry-box 0,77 g di CsF in polvere (5,1 mmoli), 2,10 g di tetraglima e 4,09 g di diacil-fluoruro $\text{F}(\text{O})\text{CCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ (IA) con PM medio numerico (MN) 620, rapporto $m/n = 4,3$, funzionalità dei terminali $\text{C}(\text{O})\text{F}$ 1,82 (12 mmoli di terminali acilfluoruro).

Dopo aver eliminato gli incondensabili in rampa da vuoto (10^{-3} mbar) a -196°C , vengono condensate nell'autoclave 20 mmoli di metilfluoroformiato. L'autoclave viene posta in un bagno ad olio mantenuto alla temperatura di 100°C . Dopo 24 ore

si interrompe il riscaldamento e si condensano nell'autoclave 2,0 g di metanolo per esterificare i gruppi acil-fluoruro non reagiti. Quindi si elimina la fase gassosa (CO_2 , HF) in rampa da vuoto e si recupera la fase fluorurata, che viene lavata con acqua. Tramite analisi ^1H -NMR e ^{19}F -NMR si ricava che la resa di reazione rispetto all'acilfluoruro iniziale é del 90%. La selettività é del 100%.

ESEMPIO 6

Sintesi $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_3$

In un'autoclave da 25 ml munita di trasduttore di pressione ed ancoretta magnetica, vengono caricati tramite dry-box 0,38 g di CsF in polvere (2,5 mmoli), 2,04 g di tetraglima e 4,02 g del diacil-fluoruro (IA) dell'esempio 5. Dopo aver eliminato gli incondensabili in rampa da vuoto (10^{-3} mbar) a -196°C , vengono condensate nell'autoclave 19 mmoli di etilfluoroformiato. L'autoclave viene posta in un bagno ad olio mantenuto alla temperatura di 100°C . Dopo 48 ore si aumenta la temperatura a 130°C e si lascia reagire per 24 ore. Al termine si interrompe il riscaldamento e si condensano nell'autoclave 2,0 g di metanolo. Quindi si elimina la fase gassosa (CO_2 , HF) mediante rampa da vuoto e si recupera la fase fluorurata, che viene lavata con acqua. Tramite analisi ^1H -NMR e ^{19}F -NMR si ricava che la resa di alchilazione rispetto all'acilfluoruro iniziale é del 96%. La selettività é del 100%.

ESEMPIO 7

Sintesi $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

In un'autoclave da 25 ml munita di trasduttore di pressione ed ancorretta magnetica, vengono caricati tramite dry-box 0,40 g di CsF in polvere (2,6 mmoli), 2,03 g di tetraglima, 4,04 g del diacil-fluoruro (IA) dell'esempio 5 e 2,05 g di allilfluoroformiato (19,7 mmoli). Dopo aver eliminato gli incondensabili in rampa da vuoto (10^{-3} mbar) a -196°C , l'autoclave viene posta in un bagno ad olio mantenuto alla temperatura di 100°C . Dopo 24 ore si interrompe il riscaldamento e si condensano nell'autoclave 2,0 g di metanolo. Quindi si elimina la fase gassosa (CO_2 , HF) trasferendola in rampa da vuoto e si recupera la fase fluorurata, che viene lavata con acqua. Tramite analisi $^1\text{H-NMR}$ e $^{19}\text{F-NMR}$ si ricava che la resa di alchilazione rispetto all'acilfluoruro iniziale é del 90%. La selettività é del 100%.

ESEMPIO 8

Sintesi $\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{OCH}_3$

In un'autoclave da 25 ml munita di trasduttore di pressione ed ancorretta magnetica, vengono caricati tramite dry-box 0,152 g di CsF in polvere (1,0 mmoli), 1,0 g di tetraglima e 2,36 g di mono-acilfluoruro $\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ (IB) con peso molecolare medio numerico (MN) 590, rapporto m/n 4,45 e funzionalità dei terminali $-\text{C}(\text{O})\text{F}$ 1,0 (4,0 mmoli di terminali acil-fluoruro). Dopo aver eliminato gli incondensabili in

rampa da vuoto (10^{-3} mbar) a -196°C , vengono condensate nell'autoclave 8 mmoli di metilfluoroformiato. L'autoclave viene portata mediante un bagno ad olio alla temperatura di 100°C e mantenuta a questa temperatura per 48 ore. La reazione viene seguita mediante controllo della pressione interna. Terminata la reazione, si condensano nell'autoclave 1,0 g di metanolo. Quindi si elimina la fase gassosa (CO_2 , HF) mediante rampa da vuoto e si recupera la fase fluorurata che viene lavata con acqua. Tramite analisi $^1\text{H-NMR}$ e $^{19}\text{F-NMR}$, si trova che la resa di alchilazione rispetto all'acilfluoruro iniziale è del 97%. La selettività è del 100%.

Seguendo durante la reazione l'aumento della pressione nel tempo, dovuto alla formazione di CO_2 , si è osservato che la resa di alchilazione rispetto all'acilfluoruro iniziale è maggiore dell'80% già dopo le prime 8 ore, evidenziando che la reazione dà rese elevate nel prodotto desiderato anche in tempi brevi.

ESEMPIO 9

Sintesi $\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_3$

Si procede come nell'esempio 8 ma condensando nell'autoclave 8 mmoli di etilfluoroformiato. L'autoclave viene portata mediante un bagno ad olio alla temperatura di 100°C e mantenuta a quella temperatura per 48 ore e la reazione viene seguita mediante controllo della pressione interna. Terminata la reazione, si condensano nell'autoclave 1,0 g di metanolo. Quindi



si elimina la fase gassosa (CO_2 , HF) mediante rampa da vuoto e si recupera la fase fluorurata che viene lavata con acqua. Tramite analisi ^1H -NMR e ^{19}F -NMR, si trova che la resa di alchilazione rispetto all'acilfluoruro iniziale è dell'82%. La selettività è del 100%.

ESEMPIO 10

Sintesi $\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$

Si procede come nell'esempio 8 ma condensando nell'autoclave 8 mmoli di isopropilfluoroformiato. L'autoclave viene portata mediante bagno ad olio alla temperatura di 100°C e mantenuta a questa temperatura per 48 ore. La reazione viene seguita mediante controllo della pressione interna. Terminata la reazione, si condensano nell'autoclave 1,0 g di metanolo. Quindi si elimina la fase gassosa (CO_2 , HF) mediante rampa da vuoto e si recupera la fase fluorurata che viene lavata con acqua. Tramite analisi ^1H -NMR e ^{19}F -NMR si ricava che la resa di alchilazione rispetto all'acilfluoruro iniziale è del 90%. La selettività è del 100%.

ESEMPIO 11

Sintesi $\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

Si procede come nell'esempio 8 ma condensando nell'autoclave 8 mmoli di allilfluoroformiato. L'autoclave viene portata mediante bagno ad olio alla temperatura di 100°C e mantenuta a questa temperatura per 48 ore. La reazione viene seguita mediante controllo della pressione interna. Terminata la

reazione, si condensano nell'autoclave 1,0 g di metanolo. Quindi si elimina la fase gassosa (CO_2 , HF) mediante rampa da vuoto e si recupera la fase fluorurata che viene lavata con acqua. Tramite analisi ^1H -NMR e ^{19}F -NMR, si trova che la resa di alchilazione rispetto all'acilfluoruro iniziale è del 98%. La selettività è del 100%.

Seguendo durante la reazione l'aumento della pressione nel tempo, dovuto alla formazione di CO_2 , si è osservato che la resa di alchilazione rispetto all'acilfluoruro iniziale è maggiore dell'80% già dopo le prime 8 ore, evidenziando che la reazione dà rese elevate nel prodotto desiderato anche in tempi brevi.

ESEMPIO 12

Sintesi $(\text{CF}_3)_2\text{CFOCH}_3$

In un'autoclave da 25 ml munita di trasduttore di pressione ed ancoretta magnetica, vengono caricati tramite dry-box 0,38 g di CsF in polvere (2,5 mmoli) e 1,02 g di tetra-
glima.

Dopo aver eliminato gli incondensabili tramite rampa da vuoto, vengono condensate nell'autoclave 15,6 mmoli di esafluoroacetone e 16,7 mmoli di metilfluoroformiato. L'autoclave viene posta in un bagno ad olio mantenuto alla temperatura di 100°C . Dopo 36 ore si interrompe il riscaldamento e si trasferisce il contenuto dell'autoclave in rampa da vuoto. Mediante una distillazione trap-to-trap con trappole mantenu-

te, rispettivamente, alle temperature di -78°C , -115°C e -196°C , si isolano 2,84 g di prodotto puro nella trappola a -115°C , con una resa di alchilazione rispetto all'esafluoroacetone iniziale del 91%. La selettività é del 100%.

ESEMPIO 13

Sintesi $(\text{CF}_3\text{O})(\text{CF}_3)\text{CFCF}_2\text{OCH}_3$

In un'autoclave da 25 ml munita di ancoretta magnetica, vengono caricati tramite dry-box 0,36 g di CsF in polvere (2,4 mmoli) e 2,01 g di tetraglima. Dopo aver eliminato gli incondensabili tramite rampa da vuoto, vengono condensate nell'autoclave 10 mmoli di acil-fluoruro $(\text{CF}_3\text{O})(\text{CF}_3)\text{CFCOF}$ e quindi 15 mmoli di metilfluoroformiato $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$. L'autoclave viene posta in un bagno ad olio mantenuto alla temperatura di 100°C . Dopo 24 ore si interrompe il riscaldamento e si trasferisce il contenuto dell'autoclave in rampa da vuoto; mediante una distillazione trap-to-trap con trappole mantenute alle temperature rispettivamente di -78°C , -110°C e -196°C , si isolano nella trappola a -78°C 2,88 g di un grezzo che, analizzato tramite GC, risulta contenere il 93% in peso di $(\text{CF}_3\text{O})(\text{CF}_3)\text{CFCF}_2\text{OCH}_3$, con una resa di alchilazione rispetto all'acilfluoruro iniziale del 100%.

ESEMPIO 14

Sintesi di $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCH}_3$

Si procede come nell'esempio 1, ma caricando 10,9 mmoli di $(\text{CF}_3)_2\text{CFCOF}$ e 17 mmoli di metilfluoroformiato CH_3OCOF . Dopo

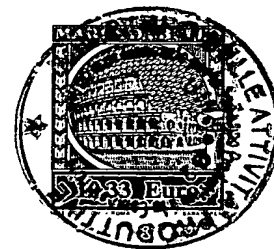
distillazione trap-to-trap si isolano 2,71 g di distillato che contengono il 72% in peso del prodotto desiderato con una resa di alchilazione rispetto all'acilfluoruro iniziale del 71%. La selettività è del 95%.

ESEMPIO 15

Sintesi $\text{CH}_3\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{OCH}_3$ utilizzando come catalizzatore KF

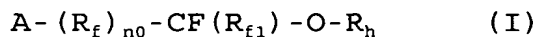
L'esempio 5 viene ripetuto ma utilizzando come catalizzatore KF (5,1 mmoli), invece di CsF e interrompendo il riscaldamento dopo 48 ore.

La resa di alchilazione rispetto all'acilfluoruro iniziale è dell'85%. La selettività è del 100%.



RIVENDICAZIONI

1. Processo per l'ottenimento di idrofluoroeteri di formula (I):



in cui:

$n0$ è zero oppure 1;

R_f è un radicale bivalente:

(per)fluoroalchilene lineare o ramificato C_1-C_{20} ,

preferibilmente C_2-C_{12} , opzionalmente contenente uno

o più atomi di ossigeno;

$-CFW'O-(R_{f2})-CFW-$, in cui W e W', uguali o diversi,

sono F, CF_3 ; R_{f2} è un (per)fluoropolioossialchilene

contenente una o più delle seguenti unità, stati-

sticamente distribuite lungo la catena, (C_3F_6O) ;

$(CFWO)$ in cui W è come sopra definito; (C_2F_4O) ,

$(CF_2(CF_2)_zCF_2)$ dove z è un intero uguale a 1 o 2;

$(CH_2CF_2CF_2)$;

R_{f1} è F oppure un radicale C_1-C_{10} (per)fluoroalchile

o (per)fluoroossialchile lineare o ramificato;

R_h è un alchile C_1-C_{20} lineare, ramificato quando

possibile, saturo o insaturo quando possibile, pre-

feribilmente C_1-C_{10} , o alchilarile C_7-C_{20} , opzional-

mente contiene eteroatomi scelti tra F, O, N, S, P,

Cl; e/o gruppi funzionali scelti preferibilmente

tra $-SO_2F$, $-CH=CH_2$, $-CH_2CH=CH_2$ e NO_2 ;

$A = F, (R_{h2}O) - CF(R_{f4}) - , -C(O)F$, in cui

- R_{h2} , uguale o diverso da R_h , ha i significati di R_h ;
- R_{f4} , uguale o diverso da R_{f1} , ha i significati di R_{f1} ;

in cui un composto carbonilico mono- o bifunzionale di formula (IV):



in cui B é F oppure $-C(O)R_{f4}$, essendo R_f , R_{f1} e R_{f4} come sopra definiti,

viene fatto reagire con almeno un equivalente di un fluoroformiato di formula (III):



in cui $R = R_h$ o R_{h2} come sopra definiti;

in presenza di un composto dello ione fluoruro (catalizzatore), e di un composto organico aprotico dipolare liquido e inerte nelle condizioni di reazione.

2. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui l'unità (C_3F_6O) di R_{f2} può essere $(CF_2CF(CF_3)O)$ oppure $(CF(CF_3)CF_2O)$.
3. Procedimento secondo le rivendicazioni 1-2, in cui in formula (I) R_{f1} e R_{f4} di A, indipendentemente l'uno dall'altro, sono F, CF_3 .
4. Processo secondo le rivendicazioni 1-3, in cui, quando R_f di formula (I) é un (per)fluoroalchilene, R_f é scelto

tra i seguenti gruppi: $-\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$,
 $-\text{CF}_2(\text{CF}_3)\text{CF}-$; quando R_f contiene un atomo di ossigeno
preferibilmente è $-\text{CF}_2(\text{OCF}_3)\text{CF}-$.

5. Processo secondo le rivendicazioni 1-3, in cui R_{f2} è una catena perfluoropoliossialchilenica avente peso molecolare medio numerico da 66 a 12.000, preferibilmente da 100 a 5.000, più preferibilmente da 300 a 2.000.
6. Procedimento secondo la rivendicazione 5, in cui quando R_{f2} è una catena perfluoroossialchilenica preferibilmente è scelta tra le seguenti strutture:
 - a) $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_p(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_q-$;
 - b) $-(\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_p(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_q-$;
 - c) $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n$;

in cui m è compreso fra 0 e 100 estremi inclusi;
 n è compreso fra 0 e 50 estremi inclusi;
 p è compreso fra 0 e 100 estremi inclusi;
 q è compreso fra 0 e 60 estremi inclusi;
essendo $m+n+p+q>0$ e il peso molecolare medio numerico di R_{f2} essendo compreso nei limiti sopra indicati.
7. Procedimento secondo la rivendicazione 6, in cui R_{f2} è una catena perfluoroossialchilenica avente formula c) e il rapporto m/n varia da 0,1 a 10, essendo n diverso da zero e il peso molecolare medio numerico compreso nei limiti sopra indicati.
8. Procedimento secondo le rivendicazioni 1-7, in cui in

formula (I) R_h e R_{h2} hanno i seguenti significati: CH_3 , CH_2CH_3 , $CH_2CH_2CH_3$, $CH(CH_3)_2$, $CH_2CH=CH_2$.

9. Procedimento secondo le rivendicazioni 1-8, in cui il composto dello ione fluoruro é qualsiasi composto che, in presenza di solventi aprotici dipolari, a temperature da $20^{\circ}C$ fino a $200^{\circ}C$, sia in grado di generare ioni fluoruro, essendo detti solventi aprotici dipolari acetonitrile, dimetilformammide, glime, poliossidi di etilene dimetileteri (PEO-dimetileteri).
10. Procedimento secondo la rivendicazione 9, in cui il composto dello ione fluoruro é scelto nel gruppo comprendente metallo fluoruri, preferibilmente metallo fluoruri alcalini o alcalino terrosi; AgF ; alchilammoniofluoruri, alchilfosfoniofluoruri, in cui l'atomo di azoto e rispettivamente di fosforo possono essere sostituiti con uno o più gruppi C_1-C_6 alchilici, uguali o diversi tra di loro.
11. Procedimento secondo le rivendicazioni 9-10, in cui il composto dello ione fluoruro é CsF e KF .
13. Procedimento secondo le rivendicazioni 9-11, in cui il catalizzatore può essere opzionalmente supportato.
14. Procedimento secondo le rivendicazioni 1-13, in cui le quantità di catalizzatore, espresse come percentuale in moli, sono comprese da 0,1% a 50% rispetto al composto carbonilico mono- o bifunzionale di formula (IV).



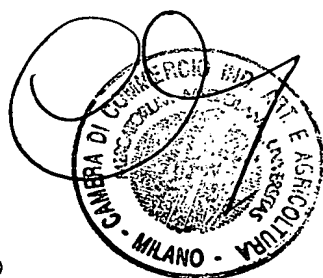
15. Procedimento secondo le rivendicazioni 1-14, in cui il composto organico aprotico dipolare, liquido ed inerte nelle condizioni di reazione, è scelto nel gruppo comprendente acetonitrile, dimetilformammide, glime, poliossidi di etilene dimetileteri (PEO-dimetileteri); preferibilmente si utilizza tetraglima e PEO-dimetileteri aventi peso molecolare medio numerico compreso fra 134 e 2.000.
16. Procedimento secondo le rivendicazioni 1-15, in cui il rapporto in peso fra il composto organico aprotico dipolare ed il composto dello ione fluoruro varia da 1:100 a 100:1.
17. Procedimento secondo le rivendicazioni 1-16, in cui si utilizzano ammine terziarie e/o catalizzatori di trasferimento di fase.
18. Procedimento secondo le rivendicazioni 1-17, in cui la temperatura di reazione nel procedimento secondo la presente invenzione è da 60°C a 200°C, preferibilmente da 80°C a 150°C.
19. Procedimento secondo le rivendicazioni 1-18, realizzato in discontinuo oppure in continuo.

Milano, 27 MAR. 2003

p. SOLVAY SOLEXIS S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)



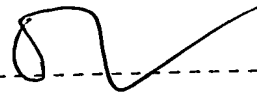
I, DANIELE SAMA

domiciled c/o SAMA PATENTS - Via G.B. Morgagni 2 - MILANO,
Italy, do hereby solemnly and sincerely declare:

1. THAT, I am thoroughly familiar with both the English and Italian languages, and
2. THAT the attached translation is a true translation into the English language of the certified copy of documents filed in the Italian Patent Office on **March 27, 2003** (No. MI2003 A 000606)

in the name of **SOLVAY SOLEXIS S.p.A.**

I further declare that all statements made herein of my knowledge are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment or both under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the U.S. patent application or any patent issued therefrom.

A handwritten signature, possibly reading 'DS', is written over a horizontal dashed line.

Ministry of the Productive Activities
General Direction for the Productive Development
and the Competitiveness
Patents and Trademarks Italian Office
Office G2

Authentication of a copy of documents referring to the
application for a patent of the industrial invention No.

MI2003 A 000606

It is hereby declared that the attached
document is the true copy of the original
document filed together with the above
mentioned application for a patent, the
data of which result from the enclosed
filing minuted.

Rome, JAN. 22, 2004

Signed for the Director
of the Department

Dr. Paola Giuliano

S E A L

TO THE MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT
CENTRAL PATENT OFFICE - ROME
APPLICATION FOR INDUSTRIAL PATENT

AF 2757/031/EUR

A. APPLICANT (I)

applicant's code ☐ residence code ☐
1) Surname, name/company, type SOLVAY SOLEXIS S.p.A.
town, (prov.)/country MILANO identification code 0000003521920961
2) Surname, name/company, type
town, (prov.)/country identification code

B. REPRESENTATIVE:

representative's code ☐ prof.ref.no. ☐ tax code no. 0000010441370151
Surname name SAMA DANIELE
Name of patent agency SAMA PATENTS
Address G.B.Morgagni no. 2 town MILANO post code 20129 (prov.) MI

C. ELECTIVE DOMICILE:

name
Address no. town post code (prov.)

D. TITLE:

proposed class (sect./cl/subcl.):
"PROCESS FOR PREPARING HYDROFLUOROETHERS"

E. DESIGNATED INVENTORS:

Surname, name
1) NAVARRINI WALTER
2) GALIMBERTI MARCO
Surname, name
3) FONTANA GIOVANNI
4)

F. PRIORITY:

priority code ☐
country type number date
1)
2)

G. AUTHORIZED CULTURE CENTRE FOR MICROBIOLOGICAL PROCESSES name:

H. SPECIAL NOTES:

DOCUMENTATION ATTACHED:

1) <u>1</u>	RES/YES	no. <u>26</u>	description with abstract and claims
2) <u></u>	RES/YES	no. <u></u>	drawing figures
3) <u></u>	RES/YES/NO		power of attorney
4) <u>1</u>	RES/YES/NO		designation of inventor
5) <u></u>	RES/YES/NO	no. <u></u>	documents of ownership with Italian translations
6) <u></u>	RES/YES/NO		authorisation
7) <u></u>	RES/YES/NO		complete name of applicant

3) receipt for payment of Lire 291,80 date

Certified copy of this document required? YES/NO YES

COMPILED ON 27/03/2003 THE APPLICANT (S) p. SOLVAY SOLEXIS S.p.A.
CONTINUATION YES/NO NO SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

PROVINCIAL DEPT. IND. COMM. HANDICRAFT OF MILANO code 15
STATEMENT OF FILING: APPLICATION NO. MI2003A 000606 Reg. A

Nineteen hundred and 2003 day 27 of the month of MARCH

The abovementioned applicant(s) has(have) presented to me, the undersigned, this application consisting of 00 additional pages for the granting of the above mentioned patent.

I. NOTES OF THE DELEGATE THE MANDATORY INFORMED ABOUT THE CONTENT OF THE CIRCULAR LETTER
N. 423 OF MARCH 01, 2001, CARRIED OUT THE FILING WITHOUT POWER OF ATTORNEY.

THE DELEGATE

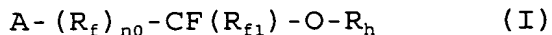
Official
stamp

THE REGISTRAR
M. CORTONESI

PROCESS FOR PREPARING HYDROFLUOROETHERS

ABSTRACT

Process for obtaining hydrofluoroethers of formula (I):



wherein: n_0 is zero or 1; R_f is a bivalent radical:

C_1-C_{20} (per)fluoroalkylene, optionally containing one or more oxygen atoms;

$-CFW'O-(R_{f2})-CFW-$, wherein W and W', equal or different, are F, CF_3 ; R_{f2} is a (per)fluoropolyoxyalkylene;

R_{f1} is F or a C_1-C_{10} (per)fluoroalkyl or (per)fluoro-oxyalkyl radical;

R_h is a C_1-C_{20} linear, branched, saturated or unsaturated alkyl, or C_7-C_{20} alkylaryl,

$A = F$, $(R_{h2}O)-CF(R_{f4})-$, $-C(O)F$, wherein R_{h2} , equal to or different from R_h , has the R_h meanings and R_{f4} , equal to or different from R_{f1} , has the R_{f1} meanings;

wherein a mono- or bifunctional carbonyl compound of formula (IV):



B being F or $-C(O)R_{f4}$, R_f , R_{f1} and R_{f4} being as above defined,

is reacted with at least one equivalent of a fluoroformate of formula (III) :



wherein $R = R_h$ or R_{h2} as above defined;

in the presence of an ion fluoride compound (catalyst) and of a dipolar aprotic organic compound, liquid and inert under the reaction conditions.

Description of the industrial invention in the name of:
SOLVAY SOLEXIS S.p.A., of Italian nationality, with head office in Milano, Via Turati, 12.

* * * * *

The present invention relates to a catalytic process for preparing hydrofluoroethers (HFE) in high yields and selectivity.

More specifically the present invention relates to hydrofluoroethers having one end group of the $-O-R_h$ type wherein R_h is a saturated or unsaturated hydrocarbon group.

Processes to obtain hydrofluoroethers are known in the prior art.

USP 3,962,460 describes hydrofluoroethers and their synthesis. For example the $CF_3-CF(CF_3)-OCH_2Cl$, $CF_3-CF(CF_3)-OCH_3$ compounds described in the patent are prepared by reaction of dimethylsulphate, potassium fluoride and a carbonyl reactant in a large excess. The process has the drawback that the metal fluoride is used as a reactant, and significant amounts of reactants and inorganic salts, formed during the reaction, remain in the final mixture and which must be disposed, as for example potassium sulphate. Moreover the yields of this process are not high.

Patent application WO 97/38962 describes a process for preparing HFE in dipolar aprotic solvents by the following

reactants: a) a (per)fluorocarbonyl compound; b) fluorides, generally anhydrous metalfluorides; in particular KF; c) tertiary or aromatic amines in amounts to neutralize the acid contaminants present in the reaction mixture, mainly HF; d) optionally a phase transfer catalyst. The so prepared mixture is then added to an alkylating agent, for example methyl sulphate, obtaining hydrofluoroethers. This process has the drawback that metal fluoride amounts equal to at least the stoichiometric value, are used, with respect to the acylfluorides to be alkylated, and that the yields are high only when tertiary or aromatic amines, in the presence of an excess of alkylating agent, are used. Besides, as said for the previous patent, the mixture at the end of the reaction contains significant amounts of reactants and inorganic salts which are to be disposed.

Patent application WO 99/37598 describes a process for preparing hydrofluoroethers by reaction of a fluoroalkoxide and an alkyl fluorovinylether in a dipolar aprotic solvent. The drawback of this process is that the two reactants must be prepared. The fluoroalkoxide is obtained in anhydrous environment by reaction of an acylfluoride with an excess of anhydrous metal fluorides, for example KF. The alkyl fluorovinylether compound is obtained in two steps, by reaction of an alcohol with a fluoroolefin and then de-

hydrofluorination of the obtained compound. The formation process of the fluoroalkoxide has the drawback to comprise the use of a high amount of an anhydrous metalfluoride per mole of acylfluoride alkylate. The formation process of the alkyl fluorovinylether has furthermore the drawback to use fluoroolefins, which are compounds not always available and which can be toxic.

Patent application WO 99/47480 describes a process for preparing hydrofluoroethers, wherein a perfluorocarbonyl compound is reacted with an alkylating agent R^I-F in the presence of an acid Lewis catalyst, for example SbF_5 . The drawback of this process is that the catalysts can be easily deactivated by impurities of the starting products and by reaction by-products, for example ethylene when R^I-F is CH_3CH_2-F , or also by H_2O traces of polluting basic compounds. Furthermore the mono-fluoroalkyl alkylating agent must be purposely prepared. The alkylation reaction between the carbonyl fluorinated product and the R^I-F alkylating agent in the presence of the acid catalyst is described as an exothermal equilibrium reaction. The yields are good only by using a strong excess of alkylating agent R^I-F with respect to the carbonyl compound. Besides, the separation phase of the raw reaction product from the catalyst can be difficult since, as said, the reaction is an equilibrium reaction and therefore

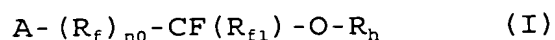
the catalyst promotes also the reverse retrocondensation reaction. According to the Examples of this patent application the yields in hydrofluoroethers, starting from a perfluoro carbonyl compound and an alkylating agent, are high only when CH_3F is used as alkylating agent.

The need was felt to have available a process for preparing hydrofluoroethers having one $-\text{O}-\text{R}_h$ end group, wherein R_h is a saturated or unsaturated hydrocarbon group, said process having the following feature combination:

- high condensation yields, even when R_h contains one or more carbon atoms;
- possibility of recycle of the used catalyst;
- separation of the hydrofluoroether condensation products by simple techniques;
- low environmental impact of the reaction by-products which must be disposed.

The Applicant has surprisingly and unexpectedly found a process of preparation of hydrofluoroether compounds solving the above mentioned technical problem.

An object of the present invention is a process for obtaining hydrofluoroethers of formula:



wherein:

n_0 is zero or 1;

R_f is a bivalent radical:

C_1-C_{20} , preferably C_2-C_{12} , linear or branched (per)fluoroalkylene, optionally containing one or more oxygen atoms; or

$-CFW'O-(R_{f2})-CFW-$, wherein W and W', equal or different, are F, CF_3 ; R_{f2} is a (per)fluoropolyoxyalkylene containing one or more of the following units, statistically distributed along the chain, (C_3F_6O) ; $-(CFWO)$ wherein W is as above; (C_2F_4O) , $(CF_2(CF_2)_zCF_2)$ wherein z is an integer equal to 1 or 2; $(CH_2CF_2CF_2)$;

R_{f1} in formula (I) is F or a C_1-C_{10} linear or branched (per)fluoroalkyl or (per)fluorooxyalkyl radical;

R_h is a C_1-C_{20} , preferably C_1-C_{10} , linear, branched when possible, saturated or unsaturated when possible alkyl; or R_h is C_7-C_{20} alkylaryl, optionally containing heteroatoms selected from F, O, N, S, P, Cl; and/or functional groups preferably selected from $-SO_2F$, $-CH=CH_2$, $-CH_2CH=CH_2$ and NO_2 ;

$A = F$, $(R_{h2}O)-CF(R_{f4})-$, $-C(O)F$, wherein

- R_{h2} , equal to or different from R_h , has the R_h meanings;
- R_{f4} , equal to or different from R_{f1} , has the R_{f1} meanings;

wherein a mono- or bifunctional carbonyl compound of formula:



wherein B is F or $-C(O)R_{f4}$, R_f , R_{f1} and R_{f4} being as above defined,

is reacted with at least one equivalent of a fluoroformate of formula:



wherein $R = R_h$ or R_{h2} as above defined;

in the presence of an ion fluoride compound which acts as a catalyst and of a dipolar aprotic organic liquid compound, inert in the reaction conditions.

The (C_3F_6O) unit of R_{f2} in R_f can be $(CF_2CF(CF_3)O)$ or $(CF(CF_3)CF_2O)$.

The reaction between the carbonyl compound (IV) and the fluoroformate of formula (III) takes place with development of one CO_2 mole for every equivalent of reacted $-C(O)R_{f1}$ or reacted $-C(O)R_{f4}$.

When the compound of formula (IV) is bifunctional, i.e. $B = -C(O)R_{f4}$, it is possible to react the carbonyl compound with two fluoroformate of formula (III) having a different R.

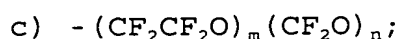
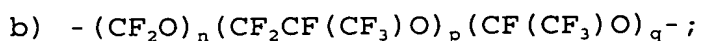
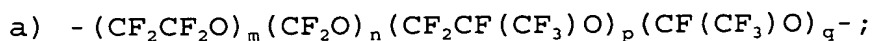
Preferably in formula (I) R_{f1} and R_{f4} in A, independently the one from the other, are F, CF_3 .

Preferably when R_f is a (per)fluoroalkylene it is selected from the following groups: $-CF_2-$, $-CF_2CF_2-$, $-CF_2CF_2CF_2-$, $-CF_2(CF_3)CF-$; when R_f contains one oxygen atom it

preferably has the $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OCF}_3)-$ meaning.

R_{f2} is a perfluoropolyoxyalkylene chain having number average molecular weight from 66 to 12,000, preferably from 100 to 5,000, more preferably from 300 to 2,000.

Preferably the perfluorooxyalkylene chain of R_{f2} is selected from the following structures:



wherein:

m is comprised between 0 and 100 extremes included;

n is comprised between 0 and 50 extremes included;

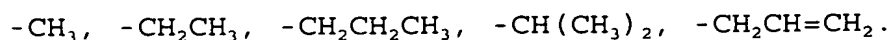
p is comprised between 0 and 100 extremes included;

q is comprised between 0 and 60 extremes included;

$m+n+p+q>0$ and the number average molecular weight of R_{f2} being in the above mentioned limits.

The perfluorooxyalkylene chain of formula c) is preferred, wherein the m/n ratio ranges from 0.1 to 10, n being different from zero and the number average molecular weight within the above mentioned limits.

Preferably R_h and R_{h2} have the following meanings:



The ion fluoride compound is any compound capable to generate ion fluorides when in the presence of dipolar aprotic

solvents, at temperatures from 20°C up to 200°C.

Examples of dipolar aprotic solvents are acetonitrile, dimethylformamide, glyme, ethylene polyoxides dimethylethers (PEO-dimethylethers); preferably tetraglyme and PEO-dimethylethers having a number average molecular weight in the range 134-2,000 are used.

The ion fluoride compound is preferably selected from the group comprising metal fluorides, in particular alkaline or alkaline-earth metal fluorides; AgF; alkylammoniumfluorides, alkylphosphoniumfluorides, wherein the nitrogen or respectively the phosphor atom can be substituted with one or more C₁-C₈ alkyl groups, equal to or different from each other.

CsF and KF are the preferred catalysts.

Optionally the catalyst can be supported, for example on a porous material, such as for example Al₂O₃ or MgO.

The catalyst amounts, expressed in % by moles, are in the range 0.1% - 50% with respect to the mono- or bifunctional carbonyl compound of formula (IV).

As said, the reaction between the carbonyl compound (IV) and fluoroformate (III) takes place in the presence of a dipolar aprotic organic compound, liquid and inert in the reaction conditions. Said organic compound is for example selected from the group comprising acetonitrile, dimethylformamide,

glyme, ethylene polyoxides dimethylethers (PEO-dimethylethers); preferably tetraglyme and PEO-dimethylethers having number average molecular weight in the range 134-2,000 are used.

The ratio by weight between the dipolar aprotic organic compound and the ion fluoride compound can range from 1:100 to 100:1.

Optionally in the process according to the present invention tertiary amines and/or phase transfer catalysts can be used. It has been found that these compounds facilitate the condensation reaction between (III) and (IV).

The reaction temperature in the process according to the present invention is from 60°C to 200°C preferably from 80°C to 150°C.

The pressure at which one operates can be the atmospheric pressure or higher, even up to 30 atm.

The formation of the reaction products can for example be followed by monitoring in the time the pressure increase (CO_2 formation), until the pressure remains constant.

The reaction time is from 1 h to 100 h, preferably from 6 h to 72 h.

When the carbonyl compound (IV) is bifunctional, the reaction can also take place in two steps. In the first step one fluoroformate mole (III) ($R = R_h$) is added for the first equi-

valent of carbonyl compound (IV). At the end of the reaction one mole of a different fluoroformate ($R = R_{h2}$) is added, to react the second equivalent of the carbonyl compound (IV). Alternatively the two fluoroformates can be contemporaneously added in the reaction.

The yields are calculated as per cent ratio between the obtained HFE moles and the initial moles of the carbonyl compound (IV).

The process according to the present invention allows to obtain high HFE yields, generally higher than 70%.

Furthermore the selectivity, defined as per cent ratio by moles between the HFE and the reacted carbonyl compound (IV), is generally higher than 90%.

At the end of the reaction the condensation products can be separated from the raw reaction product by distillation or by simple decantation. The skilled in the art, depending on the boiling points of the final products and the dipolar aprotic compound to be used, can select the most suitable method.

It is thus possible to recover and reuse, even more times, the suspension/solution of the ion fluoride compound in the dipolar aprotic organic compound. According to the above mentioned recovery process one can operate to maintain the suspension/solution of the catalyst in the condensation reactor: in this case the reactants are fed into the reactor

and only the condensation products, optionally the unreacted compounds, are finally discharged.

The process according to the present invention can be carried out in a discontinuous or in a continuous way.

The carbonyl compounds of formula (IV) can be prepared according to the disclosures of the following patents: US 3,113,967, US 3,114,778, US 3,250,808, US 3,351,644, US 6,013,795, US 3,847,978, US 6,127,498, US 5,488,142, the patent applications in Italy Nos. MI 2003A 000018, MI 2003A 000019 and MI 2002A 001365.

The fluoroformate compounds of formula (III) are known in the art and can be prepared according to the disclosures of the patent GB 1,216,639.

The compounds prepared according to the present invention are used as refrigerants, foaming agents, solvents, lubricants, heat transfer and have a reduced environmental impact.

The following Examples illustrate with non limitative purposes the present invention.

EXAMPLE 1

(CF₃O)(CF₃)CFCF₂OCH₃ synthesis

0.36 g of CsF in powder (2.4 mmoles) and 2.02 g of tetraglyme (CH₃O(CH₂CH₂O)₄CH₃) are introduced by dry-box in a 25 ml autoclave equipped with pressure transducer and magnetic anchor. After having removed the uncondensable products by a

vacuum system, 23 mmoles of acyl-fluoride $(\text{CF}_3\text{O})(\text{CF}_3)\text{CFCOF}$ and then 23 mmoles of methylfluoroformate $(\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{F})$ are condensed in the autoclave. The autoclave is put in an oil bath maintained at the temperature of 100°C . After 36 hours the heating is turned out and the autoclave content is transferred into a vacuum system. By a trap-to-trap distillation with traps maintained at the temperatures of respectively -110°C and -196°C , 5.25 g of distillate are isolated in the trap at -110°C , which analyzed by GC, results to contain 84% by weight of the product $(\text{CF}_3\text{O})(\text{CF}_3)\text{CFCF}_2\text{OCH}_3$. The alkylation yield as ratio between the obtained HFE moles and the moles of the used carbonyl compound is 72%. The alkylation yield with respect to the converted acyl fluoride (selectivity) is 95%.

EXAMPLE 2

$(\text{CF}_3\text{O})(\text{CF}_3)\text{CFCF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ synthesis

One proceeds as in the Example 1 but by feeding 15 mmoles of the same acyl-fluoride and 15 mmoles of ethylfluoroformate $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{F})$. After trap-to-trap distillation 3.21 g of distillate are isolated containing 87% by weight of the desired product with an alkylation yield with respect to the initial acylfluoride of 76%. The selectivity is 96%.

EXAMPLE 3

$(\text{CF}_3\text{O})(\text{CF}_3)\text{CFCF}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ synthesis

One proceeds as in the Example 1 but by feeding 15 mmoles

of the same acyl-fluoride and 15 mmoles of allylfluoroformate ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OC(O)F}$). After trap-to-trap distillation 3.76 g of distillate are isolated containing 95% by weight of the desired product with an alkylation yield with respect to the initial acylfluoride of 81%. The selectivity is 97%.

EXAMPLE 4

$(\text{CF}_3\text{O})(\text{CF}_3)\text{CFCF}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ synthesis

One proceeds as in the Example 1 but by feeding 15 mmoles of the same acyl-fluoride and 15 mmoles of isopropylfluoroformate ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(O)F}$) and the reaction time is brought to 48 hours. After trap-to-trap distillation 4.35 g of distillate are isolated containing 59% by weight of the desired product with an alkylation yield with respect to the initial acylfluoride of 57%. The selectivity is 82%.

EXAMPLE 5

$\text{CH}_3\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{OCH}_3$ synthesis

0.77 g of CsF in powder (5.1 mmoles), 2.10 g of tetraglyme and 4.09 g of diacyl-fluoride $\text{F(O)CCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m-(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{C(O)F(IA)}$ with number average MW (MN) 620, m/n ratio = 4.3, functionality of the C(O)F end groups 1.82 (12 mmoles of acyl-fluoride end groups), are introduced by dry-box in a 25 ml autoclave equipped with pressure transducer and magnetic anchor.

After having removed the uncondensable products in a

vacuum system (10^{-3} mbar) at -196°C , 20 mmol of methylfluoroformate are condensed in the autoclave. The autoclave is put in an oil bath maintained at the temperature of 100°C . After 24 hours the heating is interrupted and 2.0 g of methanol are condensed in the autoclave to esterify the unreacted acylfluoride groups. Then the gaseous phase (CO_2 , HF) is eliminated in a vacuum system and the fluorinated phase is recovered, washed with water. By ^1H -NMR and ^{19}F -NMR analyses it results that the reaction yield with respect to the initial acylfluoride is 90%. The selectivity is 100%.

EXAMPLE 6

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ synthesis

0.38 g of CsF in powder (2.5 mmol), 2.04 g of tetraglyme and 4.02 g of diacyl-fluoride (IA) of the Example 5 are introduced by dry-box in a 25 ml autoclave equipped with pressure transducer and magnetic anchor. After having removed the uncondensable products in a vacuum system (10^{-3} mbar) at -196°C , 19 mmol of ethylfluoroformate are condensed in the autoclave. The autoclave is put in an oil bath maintained at the temperature of 100°C . After 48 hours the temperature is increased to 130°C and it is let react for 24 hours. At the end heating is interrupted and 2.0 g of methanol are condensed in the autoclave. Then the gaseous phase (CO_2 , HF) is eliminated by a vacuum system and the fluorinated phase is

recovered, washed with water. By ^1H -NMR and ^{19}F -NMR analyses it results that the alkylation yield with respect to the initial acylfluoride is 96%. The selectivity is 100%.

EXAMPLE 7

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ synthesis

0.40 g of CsF in powder (2.6 mmoles), 2.03 g of tetraglyme and 4.04 g of diacyl-fluoride (IA) of Example 5 and 2.05 g of allylfluoroformate (19.7 mmoles) are introduced by dry-box in a 25 ml autoclave equipped with pressure transducer and magnetic anchor. After having removed the uncondensable products in a vacuum system (10^{-3} mbar) at -196°C , the autoclave is put in an oil bath maintained at the temperature of 100°C . After 24 hours heating is interrupted and 2.0 g of methanol are condensed in the autoclave. Then the gaseous phase (CO_2 , HF) is eliminated by transferring it in a vacuum system and the fluorinated phase is recovered, washed with water. By ^1H -NMR and ^{19}F -NMR analyses it results that the alkylation yield with respect to the initial acylfluoride is 90%. The selectivity is 100%.

EXAMPLE 8

$\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{OCH}_3$ synthesis

0.152 g of CsF in powder (1.0 mmoles), 1.0 g of tetraglyme and 2.36 g of mono-acylfluoride $\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ (IB) with number average molecular weight (MN)

590, m/n ratio = 4.45 and functionality of the C(O)F end groups 1.0 (4.0 mmoles of acyl-fluoride end groups), are introduced by dry-box in a 25 ml autoclave equipped with pressure transducer and magnetic anchor. After having removed the uncondensable products in a vacuum system (10^{-3} mbar) at -196°C , 8 mmoles of methylfluoroformate are condensed in the autoclave. The autoclave is heated by an oil bath to the temperature of 100°C and maintained at this temperature for 48 hours. The reaction is followed checking the internal pressure. When the reaction is over, 1.0 g of methanol are condensed in the autoclave. Then the gaseous phase (CO_2 , HF) is eliminated by a vacuum system and the fluorinated phase is recovered, washed with water. By ^1H -NMR and ^{19}F -NMR analyses it is found that the alkylation yield with respect to the initial acylfluoride is 97%. The selectivity is 100%.

By following during the reaction the pressure increase in the time, due to the CO_2 formation, it has been noticed that the alkylation yield with respect to the initial acylfluoride is higher than 80% already after the first 8 hours, showing that the reaction gives high yields in the desired product also in short times.

EXAMPLE 9

$\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ synthesis

One proceeds as in the Example 8 but by condensing in the

autoclave 8 mmoles of ethylfluoroformate. The autoclave is heated by an oil bath to the temperature of 100°C and maintained at this temperature for 48 hours and the reaction is followed by checking the internal pressure. When the reaction is over, 1.0 g of methanol are condensed in the autoclave. Then the gaseous phase (CO₂, HF) is eliminated by a vacuum system and the fluorinated phase is recovered, washed with water. By ¹H-NMR and ¹⁹F-NMR analyses it results that the alkylation yield with respect to the initial acylfluoride is 82%. The selectivity is 100%.

EXAMPLE 10

CF₃O-(CF₂CF₂O)_m(CF₂O)_nCF₂CF₂-OCH(CH₃)₂ synthesis

One proceeds as in the Example 8 but by condensing in the autoclave 8 mmoles of isopropylfluoroformate. The autoclave is heated by an oil bath to the temperature of 100°C and maintained at this temperature for 48 hours. The reaction is followed by checking the internal pressure. When the reaction is over, 1.0 g of methanol are condensed in the autoclave. Then the gaseous phase (CO₂, HF) is eliminated by a vacuum system and the fluorinated phase is recovered, washed with water. By ¹H-NMR and ¹⁹F-NMR analyses it results that the alkylation yield with respect to the initial acylfluoride is 90%. The selectivity is 100%.

EXAMPLE 11

$\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ synthesis

One proceeds as in the Example 8 but by condensing in the autoclave 8 mmoles of allylfluoroformate. The autoclave is heated by an oil bath to the temperature of 100°C and maintained at this temperature for 48 hours. The reaction is followed by checking the internal pressure. When the reaction is over, 1.0 g of methanol are condensed in the autoclave. Then the gaseous phase (CO_2 , HF) is eliminated by a vacuum system and the fluorinated phase is recovered, washed with water. By ^1H -NMR and ^{19}F -NMR analyses it results that the alkylation yield with respect to the initial acylfluoride is 98%. The selectivity is 100%.

By following during the reaction the pressure increase in the time, due to the CO_2 formation, it has been noticed that the alkylation yield with respect to the initial acylfluoride is higher than 80% already after the first 8 hours, showing that the reaction gives high yields in the desired product also in short times.

EXAMPLE 12

$(\text{CF}_3)_2\text{CFOCH}_3$ synthesis

0.38 g of CsF in powder (2.5 mmoles) and 1.02 g of tetraglyme are introduced by dry-box in a 25 ml autoclave equipped with pressure transducer and magnetic anchor.

After having removed the uncondensable products by a

vacuum system, 15.6 mmoles of hexafluoroacetone and 16.7 mmoles of methylfluoroformate are condensed in the autoclave. The autoclave is put in an oil bath maintained at the temperature of 100°C. After 36 hours the heating is stopped and the autoclave content is transferred in a vacuum system. By a trap-to-trap distillation with traps maintained, respectively, at the temperatures of -78°C, -115°C and -196°C, 2.84 g of pure product are isolated in the trap at -115°C, with an alkylation yield with respect to the initial hexafluoroacetone of 91%. The selectivity is 100%.

EXAMPLE 13

(CF₃O)(CF₃)CFCF₂OCH₃ synthesis

0.36 g of CsF in powder (2.4 mmoles) and 2.01 g of tetraglyme are introduced by dry-box in a 25 ml autoclave equipped with magnetic anchor. After having removed the uncondensable products by a vacuum system, 10 mmoles of acylfluoride (CF₃O)(CF₃)CFCOF and then 15 mmoles of methylfluoroformate CH₃OC(O)F are condensed in the autoclave. The autoclave is put in an oil bath maintained at the temperature of 100°C. After 24 hours the heating is stopped and the autoclave content is transferred in a vacuum system; by a trap-to-trap distillation with traps maintained, respectively, at the temperatures of -78°C, -110°C and -196°C, 2.88 g of a raw product are isolated in the trap at -78°C, which analyzed

by GC, result to contain 93% by weight of $(\text{CF}_3\text{O})(\text{CF}_3)\text{CFCF}_2\text{OCH}_3$, with an alkylation yield with respect to the initial acylfluoride of 100%.

EXAMPLE 14

$(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCH}_3$ synthesis

One proceeds as in the Example 1, but by feeding 10.9 mmoles of $(\text{CF}_3)_2\text{CFCOF}$ and 17 mmoles of methylfluoroformate CH_3OCOF . After trap-to-trap distillation, 2.71 g of distillate are isolated containing 72% by weight of the desired product with an alkylation yield with respect to the initial acylfluoride of 71%. The selectivity is 95%.

EXAMPLE 15

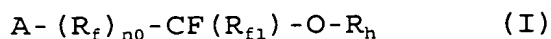
$\text{CH}_3\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{OCH}_3$ synthesis by using as catalyst KF

The Example 5 is repeated but by using as catalyst KF (5.1 mmoles), at the place of CsF and stopping the heating after 48 hours.

The alkylation yield with respect to the initial acylfluoride is 85%. The selectivity is 100%.

CLAIMS

1. Process for obtaining hydrofluoroethers of formula (I):



wherein:

n_0 is zero or 1;

R_f is a bivalent radical:

C_1-C_{20} , preferably C_2-C_{12} , linear or branched

(per)fluoroalkylene, optionally containing one or more oxygen atoms;

$-CFW'O-(R_{f2})-CFW-$, wherein W and W', equal or different, are F, CF_3 ; R_{f2} is a (per)fluoropolyoxyalkylene containing one or more of the following units, statistically distributed along the chain, (C_3F_6O) ; $(CFWO)$ wherein W is as above defined; (C_2F_4O) , $(CF_2(CF_2)_zCF_2)$ wherein z is an integer equal to 1 or 2; $(CH_2CF_2CF_2)$;

R_{f1} is F or a C_1-C_{10} linear or branched (per)fluoroalkyl or (per)fluorooxyalkyl radical;

R_h is a C_1-C_{20} , preferably C_1-C_{10} linear, branched when possible, saturated or unsaturated when possible alkyl, or C_7-C_{20} alkylaryl, optionally containing heteroatoms selected from F, O, N, S, P, Cl; and/or functional groups preferably selected from $-SO_2F$, $-CH=CH_2$, $-CH_2CH=CH_2$ and NO_2 ;

A = F, (R_{h2}O)-CF(R_{f4})-, -C(O)F, wherein

- R_{h2}, equal to or different from R_h, has the R_h meanings;
- R_{f4}, equal to or different from R_{f1}, has the R_{f1} meanings;

wherein a mono- or bifunctional carbonyl compound of formula:



wherein B is F or -C(O)R_{f4}, R_f, R_{f1} and R_{f4} being as above defined,

is reacted with at least one equivalent of a fluoroformate of formula:



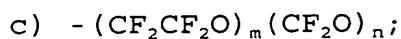
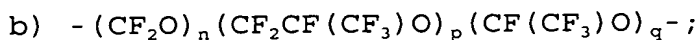
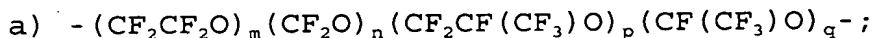
wherein R = R_h or R_{h2} as above defined;

in the presence of an ion fluoride compound (catalyst) and of a dipolar aprotic organic compound, liquid and inert under the reaction conditions.

2. A process according to claim 1, wherein the (C₃F₆O) unit of R_{f2} can be (CF₂CF(CF₃)O) or (CF(CF₃)CF₂O).
3. A process according to claims 1-2, wherein in formula (I) R_{f1} and R_{f4} of A, independently the one from the other, are F, CF₃.
4. A process according to claims 1-3, wherein when R_f of formula (I) is a (per)fluoroalkylene, R_f is selected from

the following groups: $-\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_2(\text{CF}_3)\text{CF}-$; when R_f contains one oxygen atom it preferably is $-\text{CF}_2(\text{OCF}_3)\text{CF}-$.

5. A process according to claims 1-3, wherein R_{f2} is a perfluoropolyoxyalkylene chain having number average molecular weight from 66 to 12,000, preferably from 100 to 5,000, more preferably from 300 to 2,000.
6. A process according to claim 5, wherein when R_{f2} is a perfluorooxyalkylene chain it is preferably selected from the following structures:



wherein:

m is comprised between 0 and 100 extremes included;

n is comprised between 0 and 50 extremes included;

p is comprised between 0 and 100 extremes included;

q is comprised between 0 and 60 extremes included;

$m+n+p+q>0$ and the number average molecular weight of R_{f2} being in the above mentioned limits.

7. A process according to claim 6, wherein R_{f2} is a perfluorooxyalkylene chain having formula c), and the m/n ratio ranges from 0.1 to 10, n being different from zero and the number average molecular weight comprised within the

above mentioned limits.

8. A process according to claims 1-7, wherein in formula (I) R_h and R_{h2} have the following meanings: $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, $-CH_2CH=CH_2$.
9. A process according to claims 1-8, wherein the ion fluoride compound is any compound capable to generate ion fluorides when, in the presence of dipolar aprotic solvents, at temperatures from 20°C up to 200°C, said dipolar aprotic solvents being acetonitrile, dimethylformamide, glyme, ethylene polyoxides dimethylethers (PEO-dimethylethers).
10. A process according to claim 9, wherein the ion fluoride compound is selected from the group comprising metal fluorides, preferably alkaline or alkaline-earth metal fluorides; AgF; alkylammoniumfluorides, alkylphosphoniumfluorides, wherein the nitrogen and respectively the phosphor atom can be substituted with one or more C_1-C_8 alkyl groups, equal to or different from each other.
11. A process according to claims 9-10, wherein the ion fluoride compound is CsF and KF.
13. A process according to claims 9-11, wherein the catalyst can be optionally supported.
14. A process according to claims 1-13, wherein the catalyst amounts, expressed in % by moles, are in the range 0.1%-

50% with respect to the mono- or bifunctional carbonyl compound of formula (IV).

15. A process according to claims 1-14, wherein the dipolar aprotic organic compound, liquid and inert in the reaction conditions is selected from the group comprising acetonitrile, dimethylformamide, glyme, ethylene polyoxides dimethylethers (PEO-dimethylethers); preferably tetraglyme and PEO-dimethylethers having number average molecular weight in the range 134 - 2,000 are used.
16. A process according to claims 1-15, wherein the ratio by weight between the dipolar aprotic organic compound and the ion fluoride compound ranges from 1:100 to 100:1.
17. A process according to claims 1-16, wherein tertiary amines and/or phase transfer catalysts are used.
18. A process according to claims 1-17, wherein the reaction temperature in the process according to the present invention is from 60°C to 200°C preferably from 80°C to 150°C.
19. A process according to claims 1-18, carried out in a discontinuous or continuous way.

AF 2757/031/IT

AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione SOLVAY SOLEXIS S.p.A.Residenza MILANOcodice 10.000.000.352.132184

2) Denominazione _____

Residenza _____

codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome SAMA DANIELEcod. fiscale 10.000010441370151denominazione studio di appartenenza SAMA PATENTSvia G.B. MORGAGNIn. 2città MILANOcap 20129(prov) MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via _____

n. _____

città _____

cap _____

(prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/scl) _____

gruppo/sottogruppo _____

"PROCEDIMENTO PER PREPARARE IDROFLUOROETERI"

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA _____

N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

1) NAVARRINI WALTER3) FONTANA GIOVANNI2) GALIMBERTI MARCO

4) _____

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

1) _____

2) _____

SCIoglimento RISERVE

Data

N° Protocollo

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) ☐ PROV n. pag. 26Doc. 2) ☐ PROV n. tav. _____Doc. 3) ☒ _____Doc. 4) ☐ RISDoc. 5) ☐ RISDoc. 6) ☐ RISDoc. 7) ☐ _____

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) _____

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) _____

lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale _____

designazione inventore _____

documenti di priorità con traduzione in italiano _____

autorizzazione o atto di cessione _____

terminativo completo del richiedente

8) attestati di versamento, totale Euro _____

obbligatorio

COMPILATO IL 27/03/2003

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

p. SOLVAY SOLEXIS S.p.A.CONTINUA SI/NO NOSAMA PATENTS (DANIELE SAMA)DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SICAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANO

MILANO

15
codice 151

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2003A 000606

Reg. A.

L'anno DUEMILATREVENTISETTEdel mese di MARZO

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di _____

_____ fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL RAPPRESENTANTEINFORMATO DEL CONTENUTO DELLACIRCOLARE N° 423 DEL 01/03/2001, EFFETTUA IL DEPOSITO CON RISERVADI LETTERA D'INCARICO:

IL DEPOSITANTE

dell'Ufficio

L'UFFICIALE ROGANTE

M. CORTONESI